

lauge und zuletzt mit Wasser durchgeschüttelt, wobei der rote Körper meist beseitigt wird. Nach sorgfältigem Trocknen mit Chlorcalcium hinterließ der Äther beim Abdestillieren 9 g eines rötlichgelben Öles, das nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen in Eis zu blättrigen Krystallen erstarrt war. Man preßte die Masse auf Ton ab, nahm mit Petroläther auf, schüttelte diese Lösung mit Tierkohle und erhielt beim Verdunsten des Petroläthers 6 g schöne, langgestreckte, nahezu farblose Tafeln vom Schmp. 37—38°.

0.1545 g Sbst.: 23.4 ccm N (20°, 732 mm).

$C_7H_7N_2OCl$. Ber. N 16.4. Gef. N 16.7.

Die Umlagerung in die Nitrosobase wurde in folgender Weise ausgeführt. 3 g Nitrosamin wurden unter Kühlung mit Eis mit 10 ccm eiskalter Salzsäure übergossen, wobei, wenn das Nitrosamin rein ist, nur rötlichgelbe Färbung, im anderen Fall intensive Rotfärbung auftritt. Man ließ nun über Nacht im Eisschrank stehen, fügte am anderen Tage noch 15 ccm Salzsäure zu und ließ unter häufigem Umschütteln noch zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Man gewann so 1.3 g feine, rötlichgelbe Nadelbüschel, die fast rein waren. In der salzsauren Mutterlauge ist viel *m*-Chlor-methylanilin neben anderen Substanzen enthalten.

Die Krystalle löste man in lauwarmem Wasser, versetzte mit Natriumacetat und gewann so mikroskopische, feine Nadeln von hellgrüner Farbe. Diese wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen, scharf über Schwefelsäure getrocknet und aus reinem Benzol unkrystallisiert, wobei schöne, dunkelgrüne, schräg abgeschnittene, meist zu Sternchen vereinigte Prismen erhalten wurden, die bei 134—136° sich total zersetzen.

0.1309 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 760 mm).

$C_7H_7ON_2Cl$. Ber. N 16.4. Gef. N 16.4.

141. O. Fischer: Zur Kenntnis der Nitrosamin-Umlagerung mit Bromwasserstoff.

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Seit E. Hepp und ich vor nunmehr fast 26 Jahren (1886) die Verwandlung aromatischer Nitrosamine in *p*-Nitroso-Basen mittels alkoholischer Salzsäure beschrieben haben, sind von uns und anderen Forschern zahlreiche derartige Nitrosamine umgelagert worden. Hierbei hat sich ergeben, daß nicht immer alkoholische Salzsäure vorteilhaft ist; vielmehr ist nicht selten konzentrierte, wäßrige Salz-

säure oder mit trockenem Salzsäuregas gesättigter Eisessig vorteilhafter. Es hängt wesentlich von der Löslichkeit des salzsauren Salzes der gebildeten Nitrosobase ab, ob man alkoholische oder andere Lösungen von Salzsäure verwenden soll. Ist z. B. das salzsaure Salz der Nitrosobase in Alkohol leichter löslich als in wäßriger Salzsäure, so wird man letztere bevorzugen und umgekehrt. Aus demselben Grunde ist manchmal Eisessig-Chlorwasserstoff von Vorteil. Für die Isolierung und Reindarstellung der umgelagerten Nitrosobase eignet sich natürlich am besten ein schwer lösliches Salz, das durch seine Abscheidung Verunreinigungen durch Nebenreaktionen nicht mehr ausgesetzt ist. Es ist nämlich kaum zu vermeiden, daß sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf die umzulagernden Nitrosamine etwas Stickoxyd abspaltet, das, durch die Luft oxydiert, in Form von NO_2 die Salzsäure angreift, und das entstehende Chlor verunreinigt dann die Präparate durch die Bildung von Chlorprodukten. Beachtet man diese Verhältnisse, so kann man bei derartigen Umlagerungen mit Salzsäure leicht 80 und mehr Prozent Ausbeute erhalten.

Störende Nebeneinflüsse treten ganz besonders auf, wenn man mit Bromwasserstoff arbeitet, sei es in wäßriger oder alkoholischer Lösung. Dieser spaltet viel leichter als Salzsäure aus den Nitrosaminen die Nitroso-Gruppe ab, die dann durch den Sauerstoff höher oxydiert, aus Bromwasserstoff freies Brom erzeugt, wodurch manchmal beträchtliche Mengen bromhaltiger Nebenprodukte entstehen. Hierbei findet die Substitution zunächst in *para*-Stellung statt; ist diese besetzt, so gelingt es häufig, nach Versuchen von Hrn. Dr. P. Neber¹⁾, die Nitrosamine durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure nahezu quantitativ in die betreffenden sekundären Aminbasen zurückzuverwandeln. Dies wurde z. B. beim *p*-Chlorphenylmethyl-nitrosamin, sowie der entsprechenden *p*-Bromverbindung (auch beim Diphenyl-nitrosamin) durch konzentrierte alkoholische Bromwasserstoffsäure erreicht. Die abgeschiedenen Salze von *p*-Chlor- oder *p*-Brom-methyl-anilin resp. Diphenylamin waren tadellos rein. Ist dagegen die *para*-Stellung frei, so bilden sich neben der *p*-Nitrosobase, die oft nur schwer zu reinigen ist, immer Bromprodukte. So gab z. B. Methyl-phenyl-nitrosamin je nach den Bedingungen 15—20 % an bromhaltigen Produkten, von denen bisher aus dem schwierig zu entwirrenden Gemenge *p*-Brom-methyl-anilin, ferner dessen Nitrosamin, sowie auch einige Prozente von *o,p*-Dibrommethyl-anilin isoliert wurden. Daneben fand sich Monomethyl-

¹⁾ Dessen Dissertation: »Zur Kenntnis der *o*- und *m*-Halogen-aniline«, Erlangen (Jacob) 1910.

anilin und *p*-Nitroso-monomethyl-anilin. Aus dem Nitrosamin des Diphenylamins wurde neben wenig *p*-Nitroso-Base auch *p,p'*-Dibrom-diphenyl-amin vom Schmp. 107—108° erhalten.

Experimentelles. (Nach Versuchen von Dr. Hans Groß.)

8 g Methyl-phenyl-nitrosamin, in 40 g trockenem Äther gelöst, wurden auf -5° abgekühlt und nach und nach unter zeitweiligem Umschütteln mit 24 g alkoholischer Bromwasserstoffsäure versetzt. (Die Bromwasserstoffsäure war durch Sättigen von absolutem Alkohol bei 0° mit Bromwasserstoff und Verdünnen mit 2 Volumen absolutem Alkohol dargestellt.) Die anfangs gelbrote Farbe der Lösung wird bald dunkelbraun, wobei Gasblasen sich entwickeln, die nach NO_2 und Brom riechen. Nach etwa 3 Stunden war ein beträchtlicher Krystallbrei von bromwasserstoffsäuren Salzen abgeschieden, der sich durch Zusatz von Äther noch vermehrte. Der Niederschlag wurde scharf abgesaugt und mit einem Gemisch von Alkohol und Äther (1:3) gewaschen. Die Mutterlauge sei Filtrat A genannt. Die abgesaugten Krystalle erwiesen sich als ein Gemisch von bromwasserstoffsäuren Salzen des Methyl-anilins, des *p*-Nitroso-methyl-anilins und des *p*-Brom-methyl-anilins, während Dibrom-methyl-anilin darin nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Man löste das Gemisch in Wasser, setzte Ammoniak zu und extrahierte mit Äther, dessen schmutzig-braungrün gefärbten Rückstand man mit Wasserdampf destillierte. Das Destillat enthielt hauptsächlich Monomethyl-anilin und *p*-Brom-methyl-anilin, die durch fraktionierte Destillation getrennt wurden. Es wurden zwei Fraktionen von 190—195° und von 255—260° erhalten; erstere enthielt Methyl-anilin, letztere *p*-Brom-methyl-anilin, das durch Überführung in das von Wurster und Scheibe¹⁾ beschriebene Nitrosamin vom Schmp. 76° (Wurster und Scheibe fanden 74°) sowie in die Acetylverbindung vom Schmp. 99° identifiziert wurde. Als Vergleichsobjekt diente ein aus *p*-Bromanilin mit Dimethylsulfat bei Wasserbadtemperatur gewonnenes *p*-Brom-monomethyl-anilin bzw. dessen Nitrosamin und Acetylverbindung. Die Mischproben ergaben keinerlei Schmelzpunktsdepressionen.

Die nach dem Abdestillieren der flüchtigen Basen mit Wasserdampf verbleibende, schmutzig-grüne Masse wurde ausgeäthert, die braungrüne ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und bis auf ein kleines Volumen konzentriert. Man fällte nun mit etwas Petroläther zunächst dunkle Verunreinigungen aus, die abfiltriert wurden,

¹⁾ B. 12, 1817 u. 1818 [1879].

worauf aus dem grünen Filtrat durch Zusatz von mehr Petroläther in verhältnismäßig geringer Menge ein grünes Pulver gefällt wurde, das, durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin gereinigt, bei 118° schmolz und sich als *p*-Nitroso-methyl-anilin erwies¹⁾.

Aus dem Filtrat A (siehe oben) wurden der Alkohol und Äther abdestilliert und der ölige, dunkelbraune Rückstand mit 220 ccm Wasser versetzt. Hierbei entstand eine ölige Emulsion, die mit Äther aufgenommen wurde; diese enthielt neben Phenyl-methyl-nitrosamin beträchtliche Mengen von *p*-Bromphenyl-methyl-nitrosamin vom Schmp. 76°, während aus der sauren Bromwasserstofflösung noch etwas Monomethyl-anilin, *p*-Brom-methyl-anilin und *p*-Nitroso-monomethyl-anilin gewonnen wurden, die man in der oben geschilderten Weise trennte. Die ätherische Lösung der öligen Emulsion trocknete man mit Kaliumcarbonat, verdampfte den Äther und goß den öligen Rückstand in eine Glasschale, die auf Eis gestellt wurde, wobei sich nach und nach lange, gelbliche Prismen abschieden. Letztere wurden kalt von anhaftendem Öl (Methyl-phenyl-nitrosamin) abgepreßt und mit etwas Petroläther gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle gewann man das *p*-Bromphenyl-methyl-nitrosamin in farblosen, langen Prismen vom Schmp. 76°. Dasselbe war leicht löslich in Benzol, Ligroin, Alkohol und Äther.

0.2068 g Sbst.: 24.3 ccm N (19°, 738 mm). — 0.1881 g Sbst.: 0.1634 g AgBr.

$C_7H_7BrN_2O$. Ber. N 13.03, Br 37.18.

Gef. » 13.05, » 37.00.

Wie bereits bemerkt, kann man derartige Nitrosamine mit besetzter *para*-Stellung durch Bromwasserstoff fast quantitativ in die sekundäre Base umwandeln. 5 g *p*-Bromphenyl-methyl-nitrosamin wurden mit 25 g Alkohol und 25 g Äther in Lösung gebracht und nun bei 0° gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet. Es tritt alsbald Geruch nach Stickoxyden und Brom auf, während sich nach und nach lange, farblose Prismen des bromwasserstoffsäuren *p*-Brom-methyl-anilins abschieden, die bei 128—129° schmolzen.

Was die Ausbeute an den verschiedenen Produkten betrifft, die bei der oben geschilderten Einwirkung von alkoholischer Bromwasserstoffsäure aus 8 g Methyl-phenyl-nitrosamin entstehen, so sei bemerkt, daß daraus 3.5 g *p*-Bromphenyl-methyl-nitrosamin und 3 g des Gemisches von Methylanilin und *p*-Brom-methylanilin gewonnen wurden, während nur 0.2—0.3 g an *p*-Nitroso-methylanilin nachgewiesen wurden.

¹⁾ B. 19, 2992 [1886].

Von anderen bei dieser Reaktion entstehenden Produkten wurde oben auch das *o,p*-Dibrom-methyl-anilin erwähnt, welches allerdings sich nur in minimaler Menge bildet. Will man dieses reichlicher erhalten, so muß man anders verfahren. 30 g wäßrige, konzentrierte Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.78) werden in einer Kältemischung auf -5° abgekühlt und dazu im Verlauf von 30 Minuten 5 g Methyl-phenyl-nitrosamin zutropfen gelassen. Man läßt dabei die Temperatur nicht über $+10^{\circ}$ steigen und schüttelt mehrmals um, bis die anfangs hellrote Lösung gelbbraun geworden ist. Nach etwa 3-stündigem Stehen hört die Entwicklung von Stickoxyden und Bromdämpfen auf. Man gibt nun 200 ccm Wasser zu, wobei sich das schwach basische Dibromprodukt als scharf riechendes Öl, das mit wenig gelben Blättchen durchzogen ist, abscheidet, während die saure Mutterlauge Methyl-anilin, *p*-Brom-methyl-anilin und *p*-Nitroso-methyl-anilin enthält, die wie oben getrennt wurden.

Das scharfriechende gelbe Öl wurde mit Äther extrahiert, der beim Verdampfen ein braungelbes schmieriges Produkt hinterließ; dieses wurde durch Abkühlen und Reiben krystallinisch. Die so erhaltene halbfeste Masse preßte man ab, wobei Methyl-phenyl-nitrosamin entfernt wurde, setzte etwas schwellige Säure zu und destillierte mit Wasserdampf. Man erhielt so ein nahezu farbloses Öl, das beim Lösen in verdünntem Alkohol silberglänzende Blättchen vom Schmp. $48-49^{\circ}$ ergab.

0.1172 g Sbst.: 5.8 ccm N (18° , 738 mm).

$C_7H_7NBr_2$. Ber. N 5.3. Gef. N 5.5.

Das Produkt erwies sich als identisch mit dem von Fries¹⁾ auf anderem Wege gewonnenen *o,p*-Dibrom-methyl-anilin.

Ebenso wie die Basen, zeigten auch die platinchlorwasserstoffsäuren Salze — gelbliche kurze Nadeln aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure mit Platinchlorid — vollkommen gleiches Verhalten; sie sinterten bei ca. 210° und schmolzen unscharf bei 216° .

Auch das aus den nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparaten von *o,p*-Dibrom-methylanilin erhaltliche, wie es scheint, noch nicht beschriebene Nitrosamin zeigte identische Eigenschaften. Zu seiner Darstellung wurde die Base in 5 Tln. konzentrierter Salzsäure gelöst, unter Abkühlen mit $\frac{1}{4}$ Tl. $NaNO_2$ in wenig Wasser nach und nach versetzt und das bei jedesmaligem Zusatz des Nitrits ausfallende gelbe Öl sofort mit Äther ausgeschüttelt. Der mit Kaliumcarbonat getrocknete Äther hinterließ ein schwach gelbliches Öl, das mit warmem Petroläther aufgenommen wurde. Nach tüchtigem Durchschütteln mit Tierkohle schied die Petrolätherlösung nahezu farb-

¹⁾ A. 346, 175 [1906].

lose, lange Prismen vom Schmp. 50° ab. Die Substanz zeigte sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

0.1660 g Subst.: 13.8 ccm N (16° , 742 mm).

$C_7H_6N_2OBr_2$. Ber. N 9.53. Gef. N 9.4.

Diphenyl-nitrosamin und Bromwasserstoffsäure. 5 g Diphenyl-nitrosamin, 6 g absoluter Alkohol und 30 g absoluter Äther wurden auf -10° abgekühlt und langsam mit 25 g gesättigter alkoholischer Bromwasserstoffsäure versetzt. Dann nahm man die Masse aus der Kältemischung und ließ sie einige Stunden in kaltem Wasser stehen, bis die NO_2 -Entwicklung nur noch schwach war. Es schied sich bromwasserstoffsaures Diphenylamin ab, das abfiltriert wurde (4 g). Die Mutterlauge wurde stark eingengt und das zurückbleibende stechend riechende Öl mit Wasser stark verdünnt. Aus der sich schmutzig grün färbenden Flüssigkeit setzte sich ein dunkelgrünes Öl ab, das nach längerem Stehen zu einem schwarzgrünen Harzkuchen erstarrte, den man im Exsiccator gut trocknete und zerkleinerte. Das so gewonnene grünliche Pulver kochte man wiederholt mit Ligroin aus, aus welchem schwach rosa gefärbte Nadelchen auskristallisierten. Diese Krystalle wurden noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so endlich rein in Form von langen farblosen Nadeln gewonnen, die schwach bläuliche Oberflächenreflexe zeigten und bei 107° schmolzen. Aus 5 g Diphenylnitrosamin gewann man 0.4 g der farblosen Nadeln, die sich als *p,p'*-Dibrom-diphenylamin¹⁾ ergaben.

0.1809 g Subst.: 0.2054 g AgBr.

$C_{12}H_9NBr_2$. Ber. Br 48.3. Gef. Br 48.3.

142. O. Fischer und E. Hepp: Über die Einwirkung von Jodmethyl und Alkali auf *p*-Nitroso-dimethylanilin.

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf verschiedene Nitrobasen und Nitroso-phenole erhielt H. v. Pechmann mit Schmitz und Seel²⁾ durch eine sehr interessante Reaktion Diamino- und Dioxy-glyoxim-*N*-phenyläther. So gewannen v. Pechmann und Schmitz aus Nitroso-dimethylanilin und Diazomethan den Tetramethyldiamino-glyoxim-*N*-phenyläther in Form von roten Nadelchen vom Schmp. 245°

¹⁾ B. 15, 830 [1882].

²⁾ B. 31, 293, 296 [1898].